

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

3 44

PRIORITY DOCUMENT



REC'D 22 MAY 1998
WIPO PCT

Bescheinigung

Die RETTENMAIER & SÖHNE GMBH + CO in Ellwangen-Holzmühle/
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeich-
nung

"Filterhilfsmittel"

am 13. März 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Die Anmeldung ist auf Herrn Stefan Herzog in
München/Deutschland umgeschrieben worden.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wieder-
gabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig das Symbol
B 01 D 39/02 der Internationalen Patentklassifikation erhal-
ten.

München, den 25. März 1998
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

Aktezeichen: 197 10 315.4

Rixner

PALGEN, SCHUMACHER & KLUIN:
PATENTANWÄLTE

DÜSSELDORF · ESSEN

UNSER ZEICHEN: P/el
Akten-Nr. 4
96 060

Düsseldorf, den 12. März 1997

Belegexemplar
Darf nicht geändert werden

RETTENMAIER & SÖHNE GMBH + CO.
in 73494 Ellwangen-Holzmühle.

Z u s a m m e n f a s s u n g :

Das Filterhilfsmittel umfaßt kleinteilige Partikel aus Pflanzenfasern, die während einer Einwirkungsdauer einer Flüssigkeitsbehandlung unterzogen worden sind, die die sensorisch wirksamen Stoffe aus den Pflanzenfasern entfernt.

UNSER ZEICHEN: P/el
Akten-Nr. 4
96 060

Düsseldorf, den 12. März 1997

Belegexemplar
Darf nicht geändert werden

RETTENMAIER & SÖHNE GMBH + CO.
in 73494 Ellwangen-Holzmühle.

Filterhilfsmittel

Die Erfindung bezieht sich auf ein Filterhilfsmittel nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

Filterhilfsmittel auf Cellulosebasis sind seit langem bekannt ("Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage (1951), erster Band, Seiten 492, Stichwort "Verfilzte Schichten" und 493, Stichwort "Filterungshilfsmittel"). Cellulose wird durch einen mehrstufigen chemischen Prozeß hergestellt, bei dem alle sensorisch wirksamen Stoffe aus dem Rohstoff entfernt werden.

Filterhilfsmittel aus reiner Cellulose finden daher überall dort Anwendung, wo die sensorische Unbedenklichkeit des eingesetzten Filterhilfsmittels von wesentlicher Bedeutung ist. Beispiele für cellulosische Filterhilfsmittel sind: EFC (extraktarme Cellulose), feine Pulvercellulose, feine fibrillierte Cellulose, kationisierte Pulvercellulose, feine MCC (mikrokristalline Cellulose).

Filterhilfsmittel aus unbehandelten Holzfaserstoffen werden dagegen durch mechanische Zerkleinerung, also nur durch physikalische Behandlung hergestellt und können demnach im Verlauf der Filtration Extraktstoffe (Farbe, Geruch, Geschmack) abgeben. Der Einsatz von Filterhilfsmitteln auf Holzfaserbasis ist daher in der Regel auf technische Filtrationen mit geringeren Ansprüchen hinsichtlich der Sensorik beschränkt. Für

13.03.97
2

4

Filtrationen im Nahrungs- und Genußmittelbereich, aber auch für viele technische Zwecke kommen sie nicht in Betracht, z.B. bei Zuckerlösungen (Glucose, Dextrose, Fructose), Melasse, Färbelösungen, Fetten und Ölen und dgl..

5 Das schwierige Gebiet der Getränkefiltration erfordert einerseits die vollkommene sensorische Neutralität des eingesetzten Filterhilfsmittels; andererseits ist die Zahl der grundsätzlich einsetzbaren Filterhilfsmittel aus wirtschaftlichen Gründen begrenzt, da die maximalen Aufwendungen für das

10 Filterhilfsmittel vom Preis der in diesem Markt dominierenden mineralischen Filterhilfsmittel festgelegt wird.

Üblicherweise erfolgt die Bierfiltration in zwei Stufen. In der ersten Stufe handelt es sich in der Regel um eine Grobfiltration, bei der die Flüssigkeit meist eine angeschwemmte 15 Schicht eines Filterhilfsmittels passiert. Dieser Stufe ist häufig eine Feinfiltration (Membran, Kieselgur etc.) nachgeschaltet.

Das maßgebliche Filterhilfsmittel für die Anschwemmfiltration auf dem Getränke-, insbesondere Biersektor ist Kieselgur. Ein hoher Prozentsatz der Weltbierproduktion wird mittels 20 Kieselgurfiltration geklärt. Dies sind derzeit insgesamt mehr als 1,1 Mrd. hl Bier.

Der Gesamtbedarf an Filterhilfsmitteln liegt weltweit bei ca. 750.000 t pro Jahr, wobei der weitaus größte Anteil dieser 25 Menge von anorganischen Stoffen wie eben Kieselgur, Perlite oder Bentonit gestellt wird. Von dieser Gesamtmenge werden weltweit etwa 250.000 t bis 300.000 t pro Jahr von der Getränkeindustrie verbraucht, zum großen Teil von Brauereien, aber auch von Herstellern von Wein und Fruchtsäften.

30 Der Anteil von Filterhilfsmitteln, die auf organischen, nachwachsenden Rohstoffen basieren (Cellulose, Holzfaserstoffe etc.) beläuft sich bislang nur auf ca. 20.000 t pro Jahr, obwohl deren Verwendung im Vergleich zu anorganischen Filterhilfsmitteln zahlreiche Vorteile bietet.

35 So handelt es sich bei den organischen Filterhilfsmitteln um natürliche Materialien, deren Qualität nur in geringen Grenzen schwankt und deren Vorkommen in regelmäßigen Abständen

13.03.97

3

erneuert werden kann. Zudem birgt die Verwendung von organischen Filterhilfsmitteln weder gesundheitliche Risiken noch schädliche Auswirkungen für Umwelt und Natur. Pumpen und Förderelemente der Filtrationsanlagen werden aufgrund des nicht-abrasiven Verhaltens bestmöglich geschont. Schließlich lassen sich die verbrauchten Filterkuchen beispielsweise über Landwirtschaft, Kompostierung oder Viehverfütterung relativ leicht entsorgen.

Allerdings sind die organischen Filterhilfsmittel zum Teil 10 um ein Mehrfaches teurer als Kieselgur oder sie besitzen Filtrationseigenschaften, die denen der Kieselgur nicht in vollem Maß entsprechen.

Aus diesem Grund haben sich organische Filterhilfsmittel bisher gegen Kieselgur nicht in Szene setzen können bzw. sind 15 allenfalls zusammen mit Kieselgur verwendet worden (Aufsatz von J. Speckner "Cellulose als Filterhilfsmittel" in Z. "Brauwelt", Jahrgang 124 (1984), Heft 46, Seiten 2058 bis 2066, insbesondere Seite 2062, linke Spalte oben).

Kieselgur erweist sich jedoch in zunehmendem Maße als 20 problematisch. Als mineralischer Naturstoff ist sie in ihrem Vorkommen begrenzt. Inzwischen muß bei Kieselgur mehr und mehr auf minderwertige Qualitäten zurückgegriffen werden, um dem hohen Bedarf der Industrie gerecht zu werden. Dies führt jedoch zu steigenden Aufwendungen für die Reinigung und Verarbeitung 25 der Kieselgur, die langfristig deren wirtschaftliche Situation negativ beeinflussen könnte.

Von noch größerem Einfluß ist aber die Tatsache, daß die Anwender gegenüber der Kieselgur eine zunehmend kritische Haltung einnehmen.

30 Dies ist auf die Lungengängigkeit vieler natürlicher Mineralstoffe und auch der Kieselgur zurückzuführen, die aus arbeitsmedizinischer Sicht sehr ernst zu nehmen ist. Die World Health Organisation (WHO) stufte Kieselgur 1988 nach Tierversuchsreihen als kanzerogenen Stoff ein. Für die Handhabung 35 gelten strenge Vorschriften, die in Deutschland mehr und mehr beachtet und durchgesetzt werden.

13.03.97
4

Ein weiterer Aspekt besteht darin, daß die Entsorgung der Kieselgur in Industrieländern zunehmend kritischer wird. Eine Einstufung als Sondermüll erschwert die Deponierung erheblich. Mit der Einführung der neuen TA Siedlungsabfall verschärft sich 5 die Entsorgungssituation für Kieselgur weiter. In vielen Fällen verursacht die Entsorgung von als Filterhilfsmittel gebrauchter Kieselgur bereits Kosten von ca. 600,00 DM pro t Kieselgur, wenn diese in der Bierfiltration eingesetzt wurde bzw. 1500,00 pro t Kieselgur, wenn diese bei der technischen Filtration von 10 Problemstoffen verwendet wurde.

Ausgehend von diesen drängenden Problemen insbesondere auch auf dem Gebiet der Bierfiltration liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein wirksames und wirtschaftlich bereitstellbares Filterhilfsmittel zu entwickeln.

15 Diese Aufgabe wird durch die in Anspruch 1 wiedergegebene Erfindung gelöst.

Es sollen sensorisch, also farblich, geruchlich und/oder geschmacklich wirksame Stoffe vor dem Einsatz als Filterhilfsmittel in ausreichendem Maß aus dem Filterhilfsmittel 20 entfernt werden, so daß keiner dieser Stoffe in nennenswertem Umfang in das Filtrat übergehen und dessen sensorische Eigenschaften beeinträchtigen kann. Die Partikel werden gewissermaßen sensorisch ausreichend neutralisiert, um als Filterhilfsmittel dienen zu können. Dabei ist wesentlich, daß die Behandlung nur gerade soweit getrieben wird, wie es für diesen Zweck erforderlich ist. Der Energie- und Chemikalieneinsatz bleibt in einem vertretbaren Rahmen, sodaß das Produkt wirtschaftlich mit Kieselgur konkurrieren kann. Die Einwirkung ist also nicht so durchgreifend, wie es bei der Herstellung von Cellulose aus 25 Holzfasern der Fall ist. Überraschend wurde gefunden, daß durch eine Flüssigkeitsbehandlung eine ausreichende Neutralisierung der Partikel in sensorischer Hinsicht erreicht werden kann, ohne daß es gleichzeitig anzuwendender hoher Drücke und Temperaturen, großer Mengen scharfer Chemikalien und vielstündiger 30 bis tagelanger Behandlungszeiten bedarf. Durch die Erfindung wird unter einem Aspekt den Pflanzenfaserstoffen ein erweiter-

13.03.97
5

tes Anwendungsgebiet eröffnet, ohne daß es des Aufwandes wie bei der Celluloseherstellung bedarf.

Ausgangspunkt und bevorzugtes Anwendungsgebiet für die Erfindung ist zwar die Bier- und Getränkefiltration, wo es um 5 die Schaffung eines Kieselgurersatzstoffes geht, doch ist die Erfindung nicht auf diesen Anwendungsbereich beschränkt.

Bei der bevorzugten Ausführungsform des Erfindungsgedankens umfassen die Partikel Holzpartikel (Anspruch 2), z.B. Holzfasern (Anspruch 3) oder insbesondere Holzzerkleinerungs- 10 resten (Anspruch 4), also z.B. Sägemehl, Schleifmehl, Holzspäne, Hackspäne, Frästabfall, Splitterholz und dergleichen.

Es kommen aber auch Baumwolle, Stroh, Hanf, Flachs, Bast, Gräser als Ausgangsmaterial in Betracht, ebenso cellulosehaltige Sekundärrohstoffe wie Altpapier und Papierabfälle.

15 Bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung sind die Partikel mit verdünnter Lauge behandelt worden (Anspruch 5). Es ist jedoch eine Behandlung mit verdünnter Säure (Anspruch 6), mit einem organischen oder anorganischen Lösungsmittel (Anspruch 7) oder auch nur mit Wasser (Anspruch 8) nicht 20 ausgeschlossen, wobei nach den bekannten Regeln längere Einwirkungsdauer und höhere Temperatur das geringere Lösungsvermögen auszugleichen haben.

25 Die aus Holzpartikeln hergestellten Partikel des Filterhilfsmittels sollen tatsächlich noch Holzcharakter haben, d.h. es soll nicht praktisch quantitativ das Lignin aus dem Rohstoff Holz herausgelöst worden sein, wie es bei der Celluloseherstellung im Sulfit- oder Sulfatverfahren durch vielstündige Behandlung unter erhöhtem Druck bei weit über 100°C liegenden Temperaturen geschieht.

30 Die Behandlungszeit bei der Erfindung kann insbesondere bei der Laugenbehandlung relativ kurz sein, z.B. unter zwei Stunden betragen, so daß sie sich um fast eine Größenordnung von der Behandlungszeit bei der Celluloseherstellung unterscheidet. Das Ziel ist die Entfernung nur der Anteile des Holzes, die im Hinblick auf den Verwendungszweck als Filterhilfsmittel unerwünscht sind, d.h. geschmackliche, geruchliche und/- 35 oder farbliche Wirkungen im Filtrat ausüben. Es handelt sich

13.03.97

6

8

hierbei nicht in erster Linie um Lignin, sondern um Verbindungen wie etherische Öle, Terpenöle und Terpenoide, Gerbsäuren, Fette und Wachse, phenolische Substanzen (Lignane, Phenylpropan, Cumarin) Stilbene, Flavonoide und dergleichen, die eine 5 Menge von ca 4 bis 5 Gewichtsprozent des trockenen Holzes ausmachen. Es hat sich gezeigt, daß diese Verbindungen durch eine Behandlung mit verdünnten Laugen oder Säuren schon bei Umgebungstemperaturen unter Atmosphärendruck so weit aus dem Holz herausgelöst oder aber unwirksam gemacht werden können, daß die 10 behandelten Holzpartikel für die praktische Verwendung als Filterhilfsmittel sensorisch hinreichend neutral sind. Es kommt nicht darauf an, daß bei einer scharfen Analyse keinerlei Rückstände der unerwünschten Art mehr festzustellen sind, sondern daß z.B. ein mit dem Filterhilfsmittel gefiltertes Medium bei 15 der sensorischen Prüfung keinen Holzgeschmack oder Holzduft und keine braune Verfärbung erkennen läßt.

Gerade bei Holzpartikeln als Ausgangsprodukt kann das erfindungsgemäße Filterhilfsmittel besonders wirtschaftlich bereitgestellt werden. Die Kosten dürften in der gleichen Größenordnung wie die Kosten für Kieselgur liegen, aber nur etwa ein Drittelpreis der Kosten für Cellulosepulver betragen.

Es scheint auch so zu sein, daß die erfindungsgemäß behandelten Partikel eine oberflächlich zusätzlich aufgerauhte bzw. zerklüftete Struktur erhalten, die die Filtereigenschaften 25 vorteilhaft beeinflußt.

Die Behandlung kann relativ zu den Behandlungsdauern der Zellstoffherstellung kurzzeitig sein.

Die Mahlung bestimmt weitgehend die Filtrationseigenschaften. Bei feiner Mahlung ist in der Regel die Permeabilität der 30 Filterschicht geringer. Durch die Mahlung (Mikronisierung, Fibrillierung) wird zudem die Partikelform beeinflußt, die wiederum den noch zu erläuternden Wasserwert als Maß für die Durchlässigkeit der Filterschicht verändert. Bei fasrigen Celluloseprodukten können diese z.B. mehr oder weniger fibrilliert 35 sein. Die Mahlung kann auch in mehreren Schritten erfolgen, indem sich einer ersten Mahlung zur Herstellung der Partikel

13.03.97

eine weitere Mahlung nach der Behandlung und vor oder nach der Trocknung anschließt.

Gemäß Anspruch 9 kann das Filterhilfsmittel im wesentlichen nur Holzpartikel ein und derselben Art, Größe und Vorbehandlung enthalten, also im wesentlichen einheitlich zusammengesetzt sein.

Es ist aber gemäß Anspruch 10 auch möglich, daß das Filterhilfsmittel mindestens zwei nach unterschiedlichen Verfahren zerkleinerte Anteile der Partikel enthält, um die Filtrations-eigenschaften den Erfordernissen entsprechend einstellen zu können.

Unter dem gleichen Aspekt kann das Filterhilfsmittel mindestens zwei auf unterschiedliche Abmessungen zerkleinerte Anteile der Partikel (Anspruch 11) und/oder mindestens zwei aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien (Pflanzenfasern) hergestellte Partikel enthalten (Anspruch 12).

Das Filterhilfsmittel kann auch andere, die Filtrations-eigenschaften nicht beeinflussende Anteile enthalten (Anspruch 13).

Es kann auch eine Mischung mit anderen, d.h. nicht aus Pflanzenfasern bestehenden filteraktiven Anteilen sein (Anspruch 14), auch mit mineralischen Anteilen (Anspruch 15), namentlich mit Kieselgur (Anspruch 16), was die Wirkung hätte, den Kieselguranteil und die damit einhergehenden eingangs erwähnten Probleme zu reduzieren.

Es kommen aber als zusätzliche Bestandteile auch andere mineralische Filterhilfsmittel, insbesondere Perlite, in Betracht (Anspruch 17).

Gemäß Anspruch 18 soll die größte mittlere Partikelabmes-sung des gebrauchsfertigen Filterhilfsmittel unterhalb 3,0 mm liegen.

Bei faserförmigen Partikeln hingegen soll der mittlere Faserdurchmesser unter 1,0 mm liegen.

Da die Partikel durch Mahlung hergestellt sind, haben sie keine scharfe Größe, sondern eine Größenverteilung etwa nach einer Gauß'schen Kurve. Die Lage des Maximums dieser Kurve sei hier als größte Partikelabmessung verstanden.

10
13.03.97
8

Das erfindungsgemäße Filterhilfsmittel kann zur Bildung von Anschwemm-Filterschichten in der gleichen Weise eingesetzt werden, wie es bisher bei den mineralischen Filterhilfsmitteln der Fall war.

5 Die Erfindung erstreckt sich auch auf ein Verfahren gemäß Anspruch 20 zur Herstellung des Filterhilfsmittels, bei dem die Partikel während einer Einwirkungsdauer mit der Behandlungsflüssigkeit digeriert werden.

Ein in Betracht kommender Temperaturbereich bei der Behandlung der Partikel ist der Bereich der Umgebungstemperatur, der zwar keinen Heizenergieaufwand, dafür aber längere Behandlungszeiten erfordert (Anspruch 21).

Ein weiterer praktikabler Bereich mit kürzeren Behandlungszeiten ist 50-130 °C (Anspruch 22).

15 Ein wichtiges Verfahrensmerkmal bei der Behandlung der Partikel ist jedoch, daß die Behandlung auch bei Temperaturen unterhalb 100 °C und gleichzeitig bei Atmosphärendruck stattfinden kann (Anspruch 23), was die für die Herstellung des Filterhilfsmittel benötigte Anlage wesentlich vereinfacht.

20 Bei der bevorzugten Arbeitsweise nach Anspruch 24 wird als Behandlungsmittel verdünnte Lauge verwendet.

Es kann gemäß Anspruch 25 bei Atmosphärendruck im Temperaturbereich von 70 bis 90 °C gearbeitet werden, was eine gegenüber der Umgebungstemperatur deutlich erhöhte, jedoch unter dem Siedepunkt liegende Temperatur bedeutet und den Einsatz von Druckgefäßern erübrigt. Dies führt mit einem Minimum an apparativem und energetischem Aufwand zu einem brauchbaren Filterhilfsmittel.

25 "Verdünnte Lauge" soll eine wässrige Lösung mit einem Anteil von 2 bis 10 Gew.- % der trockenen Lauge, bezogen auf den Feststoffgehalt, bedeuten (Anspruch 26).

Bei der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Natronlauge verwendet (Anspruch 27).

30 Die Einwirkungsdauer hängt abgesehen von Druck und Temperatur vom Lösungsvermögen der Behandlungsflüssigkeit für die unerwünschten Inhaltsstoffe ab und wird bei Wasser als Behandlungsflüssigkeit relativ am längsten sein. Bei verdünnter Lauge

13.03.97
9

111

als Behandlungsflüssigkeit kommen auch keine Einwirkungsdauern im Sekundenbereich in Betracht, sondern solche, die im Vergleich zu den bei der Celluloseherstellung notwendigen mehrstündigen bis tagelangen Einwirkungsdauern kurz sind. Die Einwirkungsdauer ist zum Teil von der Partikelgröße abhängig.

Sie bemüht sich im übrigen danach, daß gerade nur die sensorisch maßgeblichen Stoffe aus den Partikeln, insbesondere den Holzpartikeln entfernt werden sollen. Letzteres Ziel ist erreicht, wenn höchstens 10 Gew.-% atro der Holzhaltsstoffe entfernt werden (Anspruch 28), während es bei der Celluloseherstellung um die Befreiung von meist mehr als 30 % der Holzhaltsstoffe geht.

Die Einwirkungsdauer kann bei einer Laugenbehandlung insbesondere zwischen 5 und 120 min. liegen (Anspruch 29).

15 Die Stoffdichte, d.h. der Gewichtsanteil der Partikel in der verdünnten Lauge kann bei der Behandlung 5 bis 25 % betragen (Anspruch 30).

Die Partikel können nach der Einwirkungsdauer gewaschen und getrocknet werden (Anspruch 31).

20 Die Partikelgröße (Maximum der Korngrößenverteilung) kann während der Behandlung bis zu 10 mm, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 mm betragen (Anspruch 32).

Da bei einer Mahlung in der Naßphase sich die Kornform ändert, eröffnet sich auf diesem Wege eine Möglichkeit, den 25 Wasserwert einzustellen (Anspruch 33).

Im Einzelfall ist es ohne Aufgabe der sensorischen Unbedenklichkeit möglich, die Partikel nach der Laugenbehandlung und dem Trocknen weiterzuzerkleinern (Anspruch 34).

Um im Hinblick auf die Filtereigenschaften eindeutige 30 Verhältnisse zu bekommen, empfiehlt es sich gemäß Anspruch 35, die Partikel nach der Laugenbehandlung und dem Trocknen zu klassieren.

Die Erfindung verkörpert sich auch in der Verwendung von kleinteiligen Partikeln aus Pflanzenfasern, die während einer 35 Einwirkungsdauer einer Flüssigkeitsbehandlung unterzogen worden sind, die die sensorisch wirksamen Stoffe aus den Pflanzenfasern entfernt, als Filterhilfsmittel (Anspruch 36), insbesonde-

13.03.97
10

12

re wenn die Partikel nach dem Verfahren der Ansprüche 20 bis 35 behandelt worden sind (Anspruch 37).

Eine in Betracht kommende Verwendung erfolgt insbesondere in der Getränke-, insbesondere Bierfiltration (Anspruch 38).

5 Andere Anwendungsfelder der Erfindung sind die Lebensmittelfiltration (Anspruch 39), also z.B. Zuckerlösungen, Speiseöl, Fett, Gelatine, Zitronensäure, Alginat usw., die Filtration im Bereich der Chemie (Anspruch 40), also z.B. Chloralkali, im Bereich der Reinigung von Hilfsflüssigkeiten der Metallbearbeitung (Anspruch 41), also z.B. Kühlsmierstoffe, Walzöle, Schleiföle usw., und im Bereich der Pharmazie und Kosmetik (Anspruch 42).

Zur Untersuchung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Behandlung der Pflanzenfaserpartikel wurden unbehandelte Pflanzenfaserpartikel (Lignocel C 120) mit erfindungsgemäß behandelten Pflanzenfaserpartikeln (Probe Nr. 1; Probe Nr. 2; Probe Nr. 3) verglichen. Die Proben Nr. 1 bis Nr. 3 wurden wie folgt behandelt:

20 Probe 1: Zur Darstellung der behandelten Pflanzenfaserpartikel wurden in einem Misch- und Aufbereitungsreaktor bei 20°C bis 25°C ohne zusätzliches Temperieren und ohne Rühren 330 g Holzfasermehl (Partikelbereich: 70 - 150 µm), 3700 ml Wasser und 15,8 g festes Natriumhydroxid digeriert (umgesetzt). Der Feststoffgehalt lag unter 10 Gew.-%, die Retensionszeit betrug mindestens 16 Stunden, der pH-Wert der wässrigen Lauge lag nach 16 Stunden unter 11,3.

Die Natronlauge wurde über einen Kunststoff-Filter abgenuscht, der vorgetrocknete Naßkuchen wurde in heißem Wasser (70°C) aufgeschlämmt, so daß ein Feststoffgehalt unter 15 Gew.-% erreicht wurde. Es wurde mit verdünnter Salzsäure ein End-pH-Wert von 3,0 bis 7,0 eingestellt und die Lösung über einen Kunststoff-Filter abgenuscht. Die anschließende Nachwaschung erfolgte mindestens zweimal mit jeweils 200 bis 500 ml 70°C heißem Wasser.

13.09.97
11

A3

Probe 2 wurde mit heißer Lauge behandelt und kalt nachgewaschen. In einem Misch- und Aufbereitungsreaktor wurde bei Temperaturen über 50°C und unter Rühren 330 g Holzfasermehl (Partikelbereich: 70 - 150 µm), 3700 ml Wasser und weniger als

5 12 g festes Natriumhydroxid digeriert (umgesetzt). Der Feststoffgehalt lag unter 10 Gew.-%, die Retensionszeit betrug mindestens 20 Minuten, der pH-Wert der wässrigen Lauge lag bei Versuchsende unter 10,8. Die Natronlauge wurde über einen Kunststoff-Filter abgenuscht, der vorgetrocknete Naßkuchen
10 wurde in heißem Wasser (70°C) aufgeschlämmt, so daß ein Feststoffgehalt unter 15 Gew.-% erreicht wurde. Es wurde mit verdünnter Salzsäure ein End-pH-Wert von 3,0 bis 7,0 eingestellt und die Lösung über einen Kunststoff-Filter abgenuscht. Die anschließende Nachwaschung erfolgte mindestens zweimal mit
15 jeweils 200 bis 500 ml 20°C kaltem Wasser.

Probe 3 wurde im Technikum hergestellt. Der Feststoffgehalt war mit den Laboransatzen vergleichbar. Es wurde dreimal kalt gewaschen.

20

Zur Bestimmung der Ausbeute wurde der jeweils entstandene Naßkuchen 5 bis 10 mm dünn auf Folie aufgebracht und getrocknet.

An diesem Material wurden der Weißgrad und das Schüttgewicht bestimmt.

Die Ausbeute (atro) lag bei mindestens 97 Gew.-%, das heißt höchstens 3 Gew.-% der Bestandteile des eingesetzten Holzfasermehls wurden durch die Laugenbehandlung herausgelöst.

Die sensorische Prüfung erfolgte in einer wässrigen Aufschlämmlung, in der 1 g Produkt bei 100 °C in 150 ml Wasser aufgeschlämmt worden war. An dieser Aufschlämmlung wurden Geruch und Geschmack geprüft.

Um einen Eindruck zu gewinnen, was in dem unbehandelten Holzpartikelmaterial (Lignocel C 120) einerseits und dem der Laugenbehandlung unterworfenen Holzpartikelmaterial (Proben Nr. 1 - 3) andererseits an extrahierbaren Stoffen noch enthalten ist, wurden die Materialien einer Extraktion in einer Soxleth-

13.03.97

12

apparatur unterworfen. Die Menge der in den Materialien enthaltenen noch extrahierbaren Inhaltsstoffe sind ein Maß für die Eignung der Materialien als Filterhilfsmittel für sensorisch anspruchsvolle Filtrationen.

5 Bei der Extraktion in der Soxlethapparatur wurden 5 g des auf einen Feuchtegehalt unter 10 Gew.-% getrockneten Produkts 5 Stunden mit 250 ml Ethanol/Wasser (1:1) extrahiert und der Extraktgehalt gravimetrisch bestimmt.

10 Mit dem auf einen Feuchtegehalt unter 10 Gew.-% getrocknetem Material wurde schließlich nach einer Arbeitsvorschrift der Firma Schenk eine Versuchsfiltration bei 20°C durchgeführt, bei der die Naßkuchenhöhe, der Darcy-Wert, das Schwemmverhalten und der Wasserwert bestimmt wurden.

15 Die Ergebnisse der Versuche sind in der beigefügten Tabelle zusammengefaßt.

Die Beurteilung im sensorischen Bereich erfolgt nach Wertezahlen. 0 bedeutet gut, 10 bedeutet schlecht.

20 Es ist in der Tabelle zu sehen, daß das unbehandelte Material im Hinblick auf den Geruch einen Wert 8 aufweist, der wesentlich schlechter ist als die Werte der behandelten Proben Nr. 1 - 3.

Dasselbe gilt für den Geschmack, der bei dem unbehandelten Produkt Lignocel C 120 maximal schlecht zu beurteilen war.

25 Ein wichtiger Punkt ist die Extraktmenge. Bei dem unbehandelten Produkt Lignocel C 120 ließen sich noch 3,37% extrahieren, während die entsprechenden Werte der behandelten Produkte um 1,0% liegen. Das bedeutet, daß durch die relativ milde Laugenbehandlung ein erheblicher Teil der extrahierbaren und beim Einsatz des Produkts als Filterhilfsmittel unter Umständen 30 störenden Inhaltsstoffe bereits herausgelöst worden sind.

35 Durch die Laugenbehandlung des Produktes und die anschließenden Waschvorgänge läßt sich in einem gewissen Umfang Einfluß auf den Wasserwert nehmen, der ein Maß für die Durchlässigkeits des Filterhilfsmittels ist. Die Bestimmung des Wasserwertes erfolgt mit einem Labordruckfilter (Durchmesser 50 mm) und einem Wasserhochbehälter mit Niveauregelung. Zwischen dem

13.03.97
13

Niveau des Wassers im Wasserhochbehälter und dem Filterboden ist eine Differenz von 2 m einzuhalten.

Der Laborfilter wird mit einer angefeuchteten durchlässigen Celluloseschicht (Schenk D-Schicht mit der Siebseite nach unten) versehen und verschlossen. Anschließend werden 25 g 5 Filterhilfsmittel in 200 bis 300 ml reinem Wasser aufgeschäumt und vollständig in den Laborfilter überführt. Der Laborfilter wird an den Wasserhochbehälter angeschlossen und entlüftet. Nach einer Minute werden 500 ml Wasser abfiltriert und anschließend die Zeit für die nächsten 100 ml Filtrat gestoppt. 10 Der Wasserwert ergibt sich aus der gestoppten Zeit wie folgt:

15

$$\text{Wasserwert} = \frac{480}{\text{Zeit in Minuten}}$$

20

Wenn sich hierbei ein Wasserwert kleiner 150 ergibt, erfolgt die Bestimmung wie oben, jedoch unter Anwendung von nur 4 g Filterhilfsmittel. Dann ergibt sich

25

$$\text{Wasserwert} = \frac{76,8}{\text{Zeit in Minuten.}}$$

30

Je kleiner also die Zeit ist, die eine bestimmte Wassermenge zum Durchströmen der Filterschicht benötigt, desto größer ist der Wasserwert.

T A B E L L E

Produkt	Feuchte- gehalt	Geruch	Geschmack	Trübung	Farbe	Extrakt	Weißer Schütt- gewicht	Naß- kuchen- höhe mm / 25 g	Darcy- wert	Anström- verhalten	Wasser- wert min ⁻¹ / 25 g
	Gew.-%				%	%	g /dm ³	mm / 25 g			
Referenz: Lignacel C 120	9,0	8	10 (bitter)	1 (fast klar)	8 (gelb)	3,37	56,4	128	78	5,3	gut
Prob Nr. 1	3,5	1	2-3 (mild)	0 (klar)	1-2 (farblos)	0,93	34,2	n. b.	83	8,0	gut
Prob Nr. 2	5,3	1	2-3 (mild)	0 (klar)	2 (farblos)	1,04	34,1	125	82	7,3	gut
Prob Nr. 3	7,5	5	6 (neutral)	1 (klar)	2-3 (fast farblos)	0,98	36,8	131	79	7,8	gut
											1125

13.03.97

At

PALGEN, SCHUMACHER & KLUIN
PATENTANWÄLTE DÜSSELDORF · ESSEN

UNSERZEICHEN: P/el
Akten-Nr. 4
96 060

Düsseldorf, den 12. März 1997

Belegexemplar
zu Dokumenten

RETtenmaier & SÖHNE GMBH + CO.
in 73494 Ellwangen-Holzmühle.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Filterhilfsmittel welches kleinteilige Partikel aus Pflanzenfasern umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel einer Flüssigkeitsbehandlung unterzogen worden sind, die die sensorisch wirksame Stoffe aus den Pflanzenfasern entfernt.
2. Filterhilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel Holzpartikel umfassen.
3. Filterhilfsmitteln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel Holzfasern umfassen.
4. Filterhilfsmitteln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel Holzzerkleinerungsreste umfassen.
5. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel einer Behandlung mit einer verdünnten Lauge unterzogen worden sind.
6. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel einer Behandlung mit einer verdünnten Säure unterzogen worden sind.

18
13.03.97

7. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel einer Behandlung mit einem organischen oder anorganischen Lösungsmittel unterzogen worden sind.

8. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel einer Behandlung mit Wasser unterzogen worden sind.

9. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen nur Holzpartikel ein und derselben Art, Größenverteilung und Vorbehandlung enthält.

10. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens zwei nach unterschiedlichen Verfahren zerkleinerte Anteile der Partikel enthält.

11. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens zwei auf unterschiedliche Abmessungen zerkleinerte Anteile der Partikel enthält.

12. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es Anteile aus mindestens zwei unterschiedlichen Ausgangsmaterialien hergestellten Partikel enthält.

13. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es andere, die Filtrationseigenschaften nicht beeinflussende organische oder anorganische Anteile enthält.

14. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es andere filteraktive Anteile enthält.

19
13.03.97

15. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es andere mineralische Anteile enthält.
16. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es Kieselgur enthält.
17. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es Perlite enthält.
18. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelabmessung des gebrauchsfertigen Filterhilfsmittels unterhalb 3,0 mm liegt.
19. Filterhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß bei faserförmigen Partikeln der mittlere Faserdurchmesser unter 1,0 mm liegt.
20. Verfahren zur Herstellung des Filterhilfsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel während einer Einwirkungsdauer mit der Behandlungsflüssigkeit digeriert werden.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Behandlungsflüssigkeit während der Behandlung im Bereich der Umgebungstemperatur liegt.
22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Behandlungsflüssigkeit während der Behandlung 50-130 °C beträgt.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Behandlungsflüssigkeit während der Behandlung unter 100 °C liegt und die Behandlung unter Atmosphärendruck erfolgt.

13.03.97

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit verdünnter Lauge erfolgt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lauge während der Behandlung 70 bis 90 °C beträgt.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der verdünnten Lauge 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt beträgt.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß als Lauge Natronlauge verwendet wird.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Einwirkungsdauer so bemessen wird, daß höchstens 10 Gew.-% an den Holzinhaltsstoffen entfernt werden.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Einwirkungsdauer 5 bis 120 min beträgt.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffdichte bei der Behandlung 5 bis 25% beträgt.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel nach der Einwirkungsdauer gewaschen und getrocknet werden.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße bei der Behandlung bis zu 10 mm, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 mm beträgt.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß durch eine Beeinflussung der Mahlung in der Naßphase (Refiner) der Wasserwert eingestellt wird.

13.03.97

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel nach der Behandlung und vor dem Trocknen, gleichzeitig mit dem Trocknen oder nach dem Trocknen weiter zerkleinert werden.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel nach der Behandlung und dem Trocknen klassiert werden.

36. Die Verwendung von kleinteiligen Partikeln aus Pflanzenfasern, die einer Einwirkungsdauer einer Flüssigkeitsbehandlung unterzogen worden sind, die die sensorisch wirksame Stoffe aus den Pflanzenfasern entfernt, als Filterhilfsmittel.

37. Die Verwendung von kleinteiligen Partikeln aus Pflanzenfasern, die nach einem der Ansprüche 20 bis 35 hergestellt sind, als Filterhilfsmittel.

38. Die Verwendung nach Anspruch 36 oder 37 in der Getränke-, insbesondere Bierfiltration.

39. Die Verwendung nach Anspruch 36 oder 37 in der Lebensmittelfiltration.

40. Die Verwendung nach Anspruch 36 oder 37 im Bereich der Reinigung von Flüssigkeiten in der Chemie.

41. Die Verwendung nach Anspruch 36 oder 37 im Bereich der Reinigung von Hilfsflüssigkeiten der Metallbearbeitung.

42. Die Verwendung nach Anspruch 26 oder 37 im Bereich der Pharmazie und Kosmetik.

